

PATENT
Customer Number 22,852
Attorney Docket No. 8071.0007

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Takeshi MITSUSHI et al.

Application No.: Not Assigned

Filed: November 13, 2001

For: COMPOSITION FOR VAPOR
DEPOSITION, METHOD FOR
FORMING AN
ANTIREFLECTION FILM, AND
OPTICAL ELEMENT

Group Art Unit: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

09/986907
 11/13/01

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of Japan Patent Application Number 2000-344928, filed November 13, 2000 and Patent Application Number 2001-128157, filed April 25, 2001, for the above identified United States Patent Application.

_____, a certified copy of the priority

In support of Applicants' claim for priority, a certified copy of the priority applications is filed herewith.

LAW OFFICES
FINNEGAN, HENDERSON,
FARABOW, GARRETT,
& DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N. W.
WASHINGTON, DC 20005
202-408-4000

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: November 12, 2001

By: Charles E. Van Horn
Charles E. Van Horn
Reg. No. 40,266

231081

LAW OFFICES

FINNEGAN, HENDERSON,
FARABOW, GARRETT,
& DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N. W.
WASHINGTON, DC 20005
202-408-4000

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc821 U.S. PTO
09/986907
11/13/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年11月13日

出願番号
Application Number:

特願2000-344928

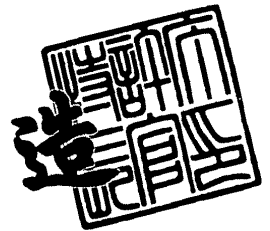
出願人
Applicant(s):

ホーヤ株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3050427

【書類名】 特許願

【整理番号】 H0Y1300

【提出日】 平成12年11月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 01/04

【発明の名称】 光学部材、蒸着組成物および反射防止膜の形成方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 三石 剛史

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 武井 博基

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 新出 謙一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 嘉村 斉

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 小林 明德

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 渡邊 裕子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 高橋 幸弘

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9606843

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学部材、蒸着組成物および反射防止膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 合成樹脂基板上に多層反射防止膜を有する光学部材であって、該多層反射防止膜の高屈折率層の少なくとも 1 層が、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムを含有することを特徴とする光学部材。

【請求項 2】 高屈折率層の少なくとも 1 層が、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム及び酸化アルミニウムを含有する請求項 1 記載の光学部材。

【請求項 3】 プラスチックレンズである請求項 1 または請求項 2 記載の光学部材。

【請求項 4】 酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムを含有することを特徴とする蒸着組成物。

【請求項 5】 蒸着組成物全量を基準にして、酸化ニオブが 60～90 重量%、酸化ジルコニウムが 5～20 重量%、酸化イットリウムが 5～35 重量%である請求項 4 記載の蒸着組成物。

【請求項 6】 酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム及び酸化アルミニウムを含有する請求項 4 または請求項 5 記載の蒸着組成物。

【請求項 7】 酸化アルミニウムの含有量が、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウム合計に対して 0.3～7.5 重量%である請求項 6 記載の蒸着組成物。

【請求項 8】 請求項 4～7 何れか記載の蒸着組成物を焼結し、得られた酸化物の蒸気を発生させ、発生した蒸発物を基板上に析出させることを特徴とする反射防止膜の形成方法。

【請求項 9】 イオンアシストを併用する請求項 8 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 10】 基板上にハードコート層を設け、ハードコート層上に蒸発物を析出させる請求項 8 または請求項 9 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 11】 二酸化ケイ素からなる層と、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムを含む層とを交互に積層してなる反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止膜を有する光学部材、該反射防止膜を形成するための蒸着組成物および反射防止膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

合成樹脂からなる光学部材の表面反射特性を改善するために、合成樹脂の表面上に反射防止膜を施すことは良く知られている。例えば特開昭56-116003号公報には、基板をCR-39（ジエチレングリコールビスアリルカーボネート）樹脂とし、CR-39樹脂上に、基板側から順に SiO_2 からなる膜厚が 1.5λ の下地層と、 ZrO_2 層と SiO_2 層とによって構成される2層等価膜からなる合計膜厚が約 0.25λ の第1層と、 ZrO_2 からなる膜厚が約 0.50λ の第2層と、 SiO_2 からなる膜厚が約 0.25λ の第3層とを有する反射防止膜を設けた光学部材が開示されている。

【0003】

しかしながら、樹脂基板はガラス基板のように蒸着時の基板温度を高くして反射防止膜を成膜することができない。そのため、蒸着により形成された、例えば ZrO_2 からなる層は耐熱性が十分とは言えない。さらに、 ZrO_2 からなる層は経時的にもその耐熱性が大きく低下してしまいやすい。このような反射防止膜全体の耐熱性が不十分であり、かつ経時的にも耐熱性が大きく低下する光学部材は、例えば眼鏡レンズとしては実用上問題が生じる場合がある。何故なら、プラスチック製眼鏡フレームは眼鏡レンズ枠入れする際に加熱され、この熱が眼鏡レンズにも伝熱するからである。耐熱性の低い反射防止膜では熱膨張率等の違いによりクラック（ひび割れ）を生じることがある。

【0004】

このような耐熱性の問題を解決するものとして、例えば特開平2-291502号公報には、高屈折率層に、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 を含む蒸着膜を用いた反射防止膜を有する光学部材と、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 を含む

蒸着膜を形成する蒸着組成物が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記の特開平2-291502号に開示されている Ta_2O_5 、 ZrO_2 および Y_2O_3 を含有する蒸着組成物は反射防止膜を形成するのに比較的長い時間を要し、作業効率上好ましくない。

また特に眼鏡分野では、プラスチックレンズを基板とし、耐熱性が極めてよく、かつ耐熱性の低下の程度ができるだけ小さい反射防止膜を有する新たな光学部材が求められている。

【0006】

本発明の第1の目的は、合成樹脂のように低温で蒸着しなければならない材料を基板とし、しかも耐熱性が良好で、且つ経時的に耐熱性が低下する程度が小さい反射防止膜を有する光学部材を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、高屈折率層が本来有する物性を損なうことなく、且つより短い時間で高屈折率層を形成することができる蒸着組成物及び反射防止膜の形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討した結果、高屈折率層に従来の酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムに加えて、酸化ニオブ、或いは更に酸化アルミニウムを含有させることにより、耐熱性が良好な多層反射防止膜が得られ、蒸着膜の形成を短時間で行えることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明の第1の態様は、合成樹脂基板上に多層反射防止膜を有する光学部材であって、多層反射防止膜の高屈折率層の少なくとも1層が、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウム、或いは更に酸化アルミニウムを含むことを特徴とする光学部材である。

本発明の第2の態様は、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウム、或いは更に酸化アルミニウムを含有することを特徴とする蒸着組成物である。

本発明の第3の態様は、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウム

の粉末、或いは更に酸化アルミニウムを加えた粉末を焼結し、得られた焼結体から混合酸化物の蒸気を発生させ、発生した蒸発物を基板上に析出させることを特徴とする反射防止膜の形成方法である。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の光学部材は、合成樹脂基板上に多層反射防止膜を有するものである。この多層反射防止膜は、低屈折率層と高屈折率層が交互に積層したものである。本発明においては、該高屈折率層の少なくとも1層が、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 及び酸化イットリウム (Y_2O_3) を含有する（以下、このような高屈折率層を単に「3成分高屈折率層」という場合がある）。

また、本発明において該高屈折率層の少なくとも1層が、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化イットリウム (Y_2O_3) 及び酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含有することが好ましい（以下、このような高屈折率層を単に「4成分高屈折率層」という場合がある）。

Nb_2O_5 粉末、 ZrO_2 粉末および Y_2O_3 粉末を含む混合粉末、或いは Nb_2O_5 粉末、 ZrO_2 粉末、 Y_2O_3 粉末及び Al_2O_3 粉末を含む混合粉末を焼結することによって得られる蒸着組成物は、従来の ZrO_2 を焼結することによって得られる蒸着組成物と比較して、蒸着膜形成時間が速くなり、高い生産性が得られる。

【 0 0 0 9 】

本発明における3成分を混合する意図として、酸化ニオブのみによる蒸着原料には、ペレットを電子銃にて加熱する際のスプラッシュの発生がある。スプラッシュには微粒子をレンズ面に付着させる影響があり、不良品の原因となっている。また、薄膜が着色（吸収）が発生しやすく、耐酸性、耐アルカリ性などの薬品耐性が弱い傾向を改善する為に複数成分を混合する。

ZrO_2 添加は、酸化ニオブのみのペレットを電子銃で過熱する際の膜ハゲ不良、不純物の付着等の原因となるスプラッシュを低減させる効果があり、安定し

た品質の蒸着膜を得るのに適している。

また、 Y_2O_3 添加は、電子銃にて加熱され蒸着される薄膜の酸化状態を変化させ、酸化ニオブのみ、または酸化ニオブと酸化ジルコニウムのための混合ペレットを蒸着した薄膜において起こる着色（吸収）を抑える効果がある。

【0010】

本発明において以上の3成分を混合することにより、個々の効果を持ち合わせつつ、また得られる反射防止膜は、経時的な耐熱性の低下の程度が著しく小さくなるという予想しえない効果を与える。

以上の効果を活かすための理想的な蒸着組成物の混合比率は、蒸着組成物全量を基準にして、 Nb_2O_5 が60～90重量%、 ZrO_2 が5～20重量%、 Y_2O_3 が5～35重量%であることが好ましい。 Nb_2O_5 が90重量%を超える場合、或いは ZrO_2 、 Y_2O_3 が各々5重量%未満では、得られる3成分高屈折率層に吸収が生じやすく、また、 Y_2O_3 が50重量%を超えると得られる反射防止膜の耐酸性が低下しやすい。

【0011】

また、4成分高屈折率層において酸化アルミニウムを含有させることにより、屈折率の調整が行われる。

蒸着組成物における酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）の含有量は、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 全量に対して0.3～7.5重量%の範囲であることが好ましい。0.3重量%未満では屈折率の調整効果が得られず、また7.5重量%を超えると、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）の特性が強く表れて、得られる反射防止膜の耐アルカリ性が低下し、さらに屈折率が低下しすぎて高屈折率層として使用することが難しくなる。酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）は、前述した Nb_2O_5 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 の層の特性を損なわずに、層の屈折率を調整することができる。

尚、本発明の蒸着組成物には、上述した効果を損わない範囲で、 Ta_2O_5 、 TiO_2 などの金属酸化物を添加することもできる。

【0012】

本発明における多層反射防止膜の低屈折率層としては、例えば耐熱性の面から

二酸化珪素 (SiO_2) 膜を用いることができる。

本発明における反射防止膜の膜構成は、 $\lambda/4 \cdot \lambda/4$ の 2 層膜、 $\lambda/4 \cdot \lambda/4 \cdot \lambda/4$ あるいは $\lambda/4 \cdot \lambda/2 \cdot \lambda/4$ の 3 層膜などが挙げられるが、4 層以上の多層膜であってもよい。なお、基板側から数えて第 1 層の低屈折率層には、公知の 2 層等価膜、3 層等価膜、あるいはコンポジット層を用いることもできる。

【0013】

本発明の光学部材に用いる合成樹脂基板としては、メチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと 1 種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと 1 種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、イオウ含有共重合体、ハロゲン含有共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、不飽和ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタンなどが挙げられる。

【0014】

本発明において合成樹脂の上に反射防止膜を設けるに際しては、合成樹脂表面に有機ケイ素重合体を含むハードコート層をディッピング法、スピンコート法等の塗布法により成膜し、このハードコート層上に反射防止膜を設けることが好ましい。また、合成樹脂と反射防止膜との密着性、耐擦傷性等の向上を図るうえで、合成樹脂と反射防止膜との間、あるいは合成樹脂表面に成膜したハードコート層と反射防止膜との間に下地層を介在させることが好ましい。このような下地層としては、例えばケイ素酸化物等の蒸着膜を使用することができる。

【0015】

本発明の 3 成分高屈折率層は、酸化ニオブ (Nb_2O_5) 粉末、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末、酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末を混合、本発明の 4 成分高屈折率層は、酸化ニオブ (Nb_2O_5) 粉末、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末、酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末および酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末を混合し（以下、これらの粉末を単に「混合粉末」という場合がある）、加圧プレスしたものを、例えば電子ビームにより加熱して蒸発物を基板上に析

出させることにより形成されることが好ましい。また、加圧プレスした後、焼結してペレット状にした焼結体を用いることで、蒸着時間をより短縮することができるので更に好ましい。混合粉末及び焼結体中の各酸化物含有量は、形成する 3 成分高屈折率層及び、4 成分高屈折率層の組成に対応させて適宜変化させることができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の反射防止膜の形成方法は、以上のように、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムの粉末、或いは更に酸化アルミニウムを加えた粉末を焼結し、得られた焼結体から混合酸化物の蒸気を発生させ、発生した蒸発物を基板上に析出させることにより形成されるが、この反射防止膜の形成方法においてイオンアシストを併用することが好ましい。

イオンアシストを併用する利点は、3成分高屈折率層または4成分高屈折率層の蒸着時に酸素イオンによるアシスト処理を用いる方法によって、レンズの吸収を更に抑えることが出来る。また、酸素-アルゴンの混合ガスによるイオンアシストを用いることにより耐アルカリ性を向上できる。該混合ガスの組成は、酸素ガス 90～95%、アルゴンガス 10～5%の範囲が望ましい。酸素ガスの割合が少ない場合は、光学性を維持できない。適度なアルゴンガスを用いることで膜密度の向上が可能となる。

【 0 0 1 7 】

本発明における蒸着組成物を得るためのプレス成形の加圧は、従来の方法で行われ、例えば $200 \text{ kg/cm}^2 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ (19.6～39.2 MPa) の加圧とすることが望ましい。また焼結温度は、各成分の組成比等により変化するが、例えば $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ とすることが適当である。焼結時間は焼結温度等により適宜変化させることができ、通常 1～48 時間の範囲である。

本発明の高屈折率膜は、上記蒸着組成物を蒸着源として真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の方法を用いて通常の条件により形成することができる。即ち、蒸着組成物から混合酸化物の蒸気を発生させ、発生した蒸発物を基板上に析出させる。合成樹脂基板の加熱温度は、かかる合成樹脂の耐熱温度によって異なるが、例えば $70 \sim 85^\circ\text{C}$ とすることが適当である。

本発明の方法によれば合成樹脂基板のように蒸着時の基板加熱温度を70～85℃と低い温度で成膜しなければならない場合でも、耐熱性が良好で、また経時的に耐熱性が低下しにくい反射防止膜を得ることができる。

【0018】

尚、本発明の4成分高屈折率層は、前記本発明の蒸着組成物を用いる方法以外に、酸化物又は混合酸化物の2種以上を蒸着源とする多源蒸着方法によっても形成することができる。例えば、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 の混合焼結体と Al_2O_3 の焼結体とを別々の蒸着源として、本発明の4成分高屈折率層を形成することもできる。

本発明の反射防止膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、ワードプロセッサのディスプレイに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

【0019】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお実施例及び比較例で得られた反射防止膜を有する光学部材は、以下に示す試験方法により、諸物性を測定した。

(1) 蒸着組成物の溶融状態：蒸着時の溶融状態を次の基準で判定した。

UA：スプラッシュの発生が無い。A：スプラッシュの発生が少ない。

B：スプラッシュが頻繁に発生する。C：スプラッシュが常時発生する。

(2) 微細粒子の付着状態：スプラッシュ等によるレンズ面の微細粒子の付着状態を次の基準で判定した。

UA：全く認められず。A：1～5箇所以内。B：6～10箇所。C：11箇所以上。

(3) 耐アルカリ性試験：NaOH 10wt%水溶液にレンズを入れ、30分後、60分後にその表面の膜ハゲやレンズ面の荒れの発生を以下の基準にて判定した。

UA：点状ハゲがほとんどない。A：全体的に小さな0.1mm以下の点状ハゲがある。または直径0.3mm程度の点状ハゲが少しある。B：Aよりもハゲの密度が高く、大き目のハゲの割合が高い。C：全体的に0.3mm程度のハゲが占めるか、小

さいハゲの密度が高い。D：一目見て全体が白いと感じる程度にハゲが密に出ている。これ以下は全てDと記する。

(4) 耐擦傷性試験：# 0 0 0 0 のスチールウールにより表面を往復回数で 1 0 回こすって耐擦傷性を次の基準で判定した。

A：わずかに傷がつく。B：多く傷がつく。C：膜の膜れが生じる。

(5) 密着性試験：J I S - Z - 1 5 2 2 に従い、ゴバン目を 1 0 × 1 0 個作りセロファン粘着テープにより剥離試験を 3 回行い、残ったゴバン目を数えた。

(6) 視感反射率：日立製作所製 U 3 4 1 0 型自記分光光度計を用い、視感反射率を求めた。

(7) 視感透過率：日立製作所製 U 3 4 1 0 型自記分光光度計を用い、視感透過率を求めた。

(8) 吸収率：1 0 0 % より視感透過率と視感反射率を引いた値を吸収率として求めた。

(9) 耐熱性試験：蒸着膜形成直後の反射防止膜を有する光学部材をオーブンに 1 時間入れて加熱し、クラックの発生の有無を調べた。加熱温度は、5 0 °C より始め、5 °C ずつ上げて、クラックが発生する温度を調べた。

また、経時的な耐熱性試験蒸着膜形成直後の反射防止膜を有する光学部材を 2 ケ月間屋外暴露し、その後、前記した耐熱性試験と同じ方法により評価を行った。

【 0 0 2 0 】

実施例 1、実施例 4、比較例 1 および比較例 4

まず反射防止膜を設ける合成樹脂として、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートを主成分とし、紫外線吸収剤として 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、前者／後者の重量比が 9 9 . 9 7 / 0 . 0 3 となるように含有する、屈折率が 1 . 4 9 9 のプラスチックレンズ (C R - 3 9 : 基板 A) を用意した。

ハードコート層 (n d 1 . 5 0) の形成：前記プラスチックレンズを、8 0 モル % のコロイダルシリカと 2 0 モル % の γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシランを含有するコーティング液に浸漬硬化してハードコート A 層を設けた。

【 0 0 2 1 】

実施例 1 として、前記ハードコート層を有するプラスチックレンズを 80℃に加熱し、前記ハードコート層の上に真空蒸着法（真空度 2×10^{-5} Torr）により SiO_2 からなる下地層〔屈折率 1.46、膜厚 0.4875 μ （ μ は 500 nm である）〕を形成した。次に Nb_2O_5 粉末、 ZrO_2 粉末、 Y_2O_3 粉末を混合し、 300 kg/cm^2 でプレス加圧し、焼結温度 1300℃で焼結して得られた 3 成分系蒸着組成物 A（重量%、 Nb_2O_5 ： ZrO_2 ： Y_2O_3 = 76%：16.6%：7.4%）を電子銃出力電流 170 mA にて加熱して形成される混合層（屈折率 2.12、膜厚 0.0502 μ ）と、 SiO_2 層（屈折率 1.46、膜厚 0.0764 μ ）よりなる第 1 の低屈折率層を形成した。この第 1 の低屈折率層の上に前記蒸着組成物 A にて 3 成分高屈折率層（屈折率 2.12、膜厚 0.4952 μ ）を形成し、さらにその層の上に SiO_2 からなる第 2 の低屈折率層（屈折率 1.46、膜厚 0.2372 μ ）を形成して反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。なお、前記低屈折率層および高屈折率層は前記下地層を形成した同様の真空蒸着法により形成した。

また、実施例 4 として、前記の蒸着組成物に Al_2O_3 を 1 重量% 添加した蒸着組成物 B を高屈折率層に利用し、同様の構成にて設計された反射防止コートを実空蒸着法により形成した。

更に、真空蒸着法を用い、従来型蒸着組成物 ZrO_2 を高屈折率層に利用した反射防止コートを比較例 1、酸化ニオブのみの蒸着組成物を使用した反射防止膜を比較例 4 としてプラスチックレンズを得た。

【 0 0 2 2 】

実施例 2、実施例 5、比較例 2 および比較例 5

ガラス製容器に、有機ケイ素化合物の γ -グリシドキシプロピルメトキシシラン 142 重量部を加え、攪拌しながら、0.01 N 塩酸 1.4 重量部、水 32 重量部を滴下した。滴下終了後、24 時間攪拌を行い γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解溶液を得た。この溶液に、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル（メタノール分散、全金属酸化物 31.5 重量%、平均粒子径 10～15 ミリミクロン）460 重量部、エチルセロソルブ 300 重量部、さ

らに滑剤としてシリコン系界面活性剤 0.7 重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 8 重量部を加え、十分に攪拌した後、濾過を行ってコーティング液を得た。

ハードコート層の形成：アルカリ水溶液で前処理したプラスチックレンズ基板〔HOYA（株）製、眼鏡用プラスチックレンズ（商品名：EYAS）、屈折率 1.60、基板 B〕を、前記コーティング液の中に浸漬させ、浸漬終了後、引き上げ速度 20 cm/分で引き上げたプラスチックレンズを 120℃で 2 時間加熱してハードコート B 層を形成した。

その後、表に示すように反射防止膜が 5 層で形成され、2 層および 4 層の高屈折層に蒸着組成物 A を使用した反射防止膜を実施例 2、蒸着組成物 B を使用した反射防止膜を実施例 5、従来型蒸着組成物 ZrO_2 を使用した反射防止膜を比較例 2、酸化ニオブのみの蒸着組成物を使用した反射防止膜を比較例 5 としてプラスチックレンズを得た。

【 0 0 2 3 】

実施例 3、実施例 6、比較例 3 および比較例 6

ガラス製容器に有機ケイ素化合物の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 100 重量部を加え、攪拌しながら 0.01 規定塩酸 1.4 重量部、水 23 重量部を添加した。その後、24 時間攪拌を行い γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得た。次に微粒子状無機物として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素を主体とする複合体微粒子ゾル（メタノール分散、全固形分 20 重量%、平均粒子径 5～15 ミリミクロン、核微粒子の原子比 $Ti/Si = 10$ 、被覆部分の核部分に対する重量比 0.25）を用い、その 200 重量部をエチルセロソルブ 100 重量部、滑剤としてのシリコン系界面活性剤 0.5 重量部、硬化剤としてのアルミニウムアセチルアセトネート 3.0 重量部と混合した後、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物に加え、十分に攪拌した後、濾過を行ってコーティング液を作製した。

ハードコート層の形成：アルカリ水溶液で前処理したプラスチックレンズ基材〔HOYA（株）製、眼鏡用プラスチックレンズ（商品名：テスラリッド）、屈折率 1.71、基板 C〕を、前述の方法で作製したコーティング液の中に浸漬さ

せ、浸漬終了後、引き上げ速度 2 0 c m / 分で引き上げたプラスチックレンズを 1 2 0 ° C で 2 時間加熱してハードコート C 層を形成した。

その後、表に示すように反射防止膜が 7 層で形成され、2 層、4 層および 6 層の高屈折層に蒸着組成物 A を使用した反射防止膜を実施例 3、蒸着組成物 B を使用した反射防止膜を実施例 6、従来型蒸着組成物 ZrO_2 を使用した反射防止膜を比較例 3、酸化ニオブのみを使用した反射防止膜を比較例 6 としてプラスチックレンズを得た。

【 0 0 2 4 】

第 1 表に各実施例及び比較例において用いたプラスチックレンズ基材とハードコート層、反射防止膜での蒸着組成とその厚さ、及び諸物性の測定結果を示す。

なお、各実施例および酸化ニオブのみで高屈折率層に使用した反射防止膜の比較例 4 ~ 6 において基板のイオン前処理および高屈折率層でのイオンアシストを行った。イオン前処理およびイオンアシストにおいては共に酸素ガスを用い、イオン前処理では加速電圧を 1 5 0 V、電流値を 1 0 0 m A、照射時間を 6 0 秒とし、イオンアシストでは加速電圧を 1 0 0 V とし、加速電流を 2 0 m A とした。従来型蒸着組成物 ZrO_2 を高屈折率層に使用した反射防止膜の比較例 1 ~ 3 では、基板でのイオン前処理および高屈折率層でのイオンアシストを行わなかった。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

第 1 表 - 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
プラスチックレンズ 基材	基板 A	基板 B	基板 C	基板 A	基板 B	基板 C
ハードコート層	A 層	B 層	C 層	A 層	B 層	C 層
1 層蒸着組成 膜厚 (λ)	SiO ₂ 0.4875	SiO ₂ 0.0947	SiO ₂ 0.0908	SiO ₂ 0.3871	SiO ₂ 0.0426	SiO ₂ 0.0727
2 層蒸着組成 膜厚 (λ)	組成物 A 0.0502	組成物 A 0.0348	組成物 A 4044	組成物 B 0.052	組成物 B 0.0498	組成物 B 0.0226
3 層蒸着組成 膜厚 (λ)	SiO ₂ 0.0764	SiO ₂ 0.5839	SiO ₂ 0.5839	SiO ₂ 0.022	SiO ₂ 0.0227	SiO ₂ 0.033
4 層蒸着組成 膜厚 (λ)	組成物 A 0.4952	組成物 A 0.132	組成物 A 0.5809	組成物 B 0.5204	組成物 B 0.5004	組成物 B 0.5402
5 層蒸着組成 膜厚 (λ)	SiO ₂ 0.2372	SiO ₂ 0.0691	SiO ₂ 0.1297	SiO ₂ 0.2572	SiO ₂ 0.0781	SiO ₂ 0.1097
6 層蒸着組成 膜厚 (λ)			組成物 A 0.1747			組成物 B 0.0226
7 層蒸着組成 膜厚 (λ)			SiO ₂ 0.2853			SiO ₂ 0.2527
蒸着組成物の溶融状態	UA	UA	UA	UA	UA	UA
蒸着微粒子の附着	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐アルカリ性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐擦傷性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
密着性	100	100	100	100	100	100
視感反射率 Y(%)	0.458	0.48	0.5	0.476	0.561	0.486
視感透過率 Z(%)	99.01	99.223	99.289	99.002	99.23	99.301
吸収率 100-Y-Z(%)	0.532	0.297	0.211	0.522	0.209	0.213
耐熱性 (°C)	100	100	100	100	100	100
耐熱性 (°C) 屋外 2 ヶ月	85	85	85	80	80	80

【 0 0 2 6 】

【表 2】

第1表-2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
プラスチックレンズ基材	基板A	基板B	基板C	基板A	基板B	基板C
ハードコート層	A層	B層	C層	A層	B層	C層
1層蒸着組成 膜厚(λ)	SiO ₂ 1.2444	SiO ₂ 0.3625	SiO ₂ 0.561	SiO ₂ 0.3871	SiO ₂ 0.0426	SiO ₂ 0.0727
2層蒸着組成 膜厚(λ)	ZrO ₂ 0.0635	ZrO ₂ 0.0636	ZrO ₂ 0.0637	Nb ₂ O ₅ 0.0518	Nb ₂ O ₅ 0.0598	Nb ₂ O ₅ 0.0126
3層蒸着組成 膜厚(λ)	SiO ₂ 0.0587	SiO ₂ 0.0588	SiO ₂ 0.0589	SiO ₂ 0.022	SiO ₂ 0.0227	SiO ₂ 0.033
4層蒸着組成 膜厚(λ)	ZrO ₂ 0.4204	ZrO ₂ 0.4205	ZrO ₂ 0.4206	Nb ₂ O ₅ 0.5129	Nb ₂ O ₅ 0.5044	Nb ₂ O ₅ 0.5329
5層蒸着組成 膜厚(λ)	SiO ₂ 0.253	SiO ₂ 0.2531	SiO ₂ 0.2832	SiO ₂ 0.2572	SiO ₂ 0.0781	SiO ₂ 0.1097
6層蒸着組成 膜厚(λ)			ZrO ₂ 0.4206			Nb ₂ O ₅ 0.0526
7層蒸着組成 膜厚(λ)			SiO ₂ 0.253			SiO ₂ 0.2527
蒸着組成物の溶融状態	UA	UA	UA	B	B	B
蒸着微粒子の附着	UA	UA	UA	B	B	B
耐アルカリ性	UA~A	UA	UA	UA~A	UA~A	A
耐擦傷性	UA~A	UA	UA	UA	UA	UA
密着性	98	99	98	100	100	100
視感反射率 Y(%)	0.476	0.476	0.476	1.025	1.442	1.352
視感透過率 Z(%)	99.002	99.002	99.002	97.568	96.89	97.063
吸収率 100-Y-Z(%)	0.522	0.522	0.522	1.407	1.668	1.585
耐熱性(°C)	85	85	85	85	85	85
耐熱性(°C)屋外2ヶ月	50	50	60	80	80	80

【0027】

実施例1～6で使用された本発明の蒸着組成物A、Bは、第1表に示すようにスプラッシュが抑えられ、安定した溶融状態で蒸着され、スプラッシュによる微細粒子のレンズ表面の付着は認められず、優れた光学薄膜を得られた。

また、本発明の蒸着組成物A、Bを用いた実施例1～6の反射防止膜付きプラスチックレンズは、第1表に示すように比較例1～6で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズよりも耐熱性が優れており、経時的な耐熱性の低下の程度も小さいものであった。

【0028】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明により、低温で蒸着しなければな

らない合成樹脂の基板において、耐熱性が良好で、且つ経時的な耐熱性の低下が小さい反射防止膜を有する光学部材が得られる。

また本発明の蒸着組成物および反射防止膜の形成方法では、高屈折率層が本来有する物性を損なうことなく、より短時間で高屈折率層を形成することができるので、高い作業効率が得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【目的】合成樹脂基板上に多層反射防止膜を有する光学部材を製造する際に、耐熱性が良好で、かつ経時的に耐熱性が低下する程度が小さい反射防止膜を有する光学部材を、高屈折率層が本来有する物性を損なうことなく、より短時間で高屈折率層を形成する方法を提供する。

【構成】多層反射防止膜の高屈折率層の少なくとも1層に、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウム、或いは更に酸化アルミニウムを含む反射防止膜を形成させる。

【選択図】 無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名	ホーヤ株式会社